

0- 777355



На правах рукописи

МЕНДЕЛЕВ ВАЛЕНТИН СЕРГЕЕВИЧ

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ С
ЦЕПОЧЕЧНЫМИ АГРЕГАТАМИ**

01.04.11 - Физика магнитных явлений

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Екатеринбург - 2009

Работа выполнена на кафедре математической физики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А. О. Иванов.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Ю.Л. Райхер

доктор физико-математических наук,
профессор А.П. Сафронов

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Ставропольский государственный университет» (г. Ставрополь)

Защита состоится 11 06 2009 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан 30 апреля 2009 г.



Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.286.01
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

 Н. В. Кудреватых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В 60-х годах прошлого века были впервые получены устойчивые коллоидные суспензии частиц ферромагнитного материала (магнетита) в жидкой матрице. Такие суспензии получили название феррожидкостей (ФЖ), ферроколлоидов (ФК) или магнитных жидкостей (МЖ). Дисперсная частица ферроколлоида обычно имеет размер порядка 10 нм, что обеспечивает ее однодоменность и наличие собственного магнитного момента, величина которого зависит от диаметра частицы и используемого магнитного материала.

Главной особенностью магнитных жидкостей является их способность значительно взаимодействовать с внешним магнитным полем в сочетании с высокой текучестью. Феррожидкости являются парамагнетиками, однако, их магнитная восприимчивость в сотни раз превышает таковую у других жидких парамагнетиков. Объемные магнитные силы могут удерживать весь объем жидкости в области сильного поля, а гидродинамические, реологические и теплофизические характеристики феррожидкостей могут контролируемо меняться при изменении поля. Этим обусловлено широкое применение магнитных жидкостей в приборо- и машиностроении: магнитожидкостные вакуумные уплотнители, жидкие подшипники и магнитные смазывающие материалы, амортизаторы и демпферы, чернила для струйной печати и многое другое. С использованием магнитных жидкостей разрабатываются новые методы магнитного транспорта лекарств, методы медицинской диагностики и т.д. Феррожидкости активно производятся в России, США, Японии, Германии и других странах.

Свойства магнитных жидкостей напрямую зависят от их микроструктуры: вида и параметров агрегатов, которые образуются в системе. Необходимость получения феррожидкостей с более выраженным откликом на внешнее поле приводит к увеличению магнитного момента отдельных частиц, следовательно к усилению магнито-дипольного взаимодействия и эффектов, связанных с ним. Одной из главных особенностей структуры феррожидкостей с интенсивным магнито-дипольным взаимодействием является образование агрегатов феррочастиц, имеющих форму цепочек. Именно с образованием таких агрегатов связывают высокие значения магнитных и реологических характеристик ферроколлоидов, наблюдаемые в экспериментах. В последнее время изучению цепочечных структур в феррожидкостях уделяется особенно большое внимание учеными многих стран мира.

Таким образом, тематика настоящей диссертации – магнитные свойства феррожидкостей с цепочечными агрегатами, является актуальной.

Основные цели работы: развить теоретическую модель феррожидкости,

учитывающую формирование гибких цепочечных агрегатов; исследовать структурные и магнитные свойства ФЖ, помещенных во внешнее магнитное поле произвольной напряженности; оценить влияние цепочек феррочастиц на статические магнитные свойства ФЖ; объяснить высокие магнитные характеристики слабоконцентрированных ФЖ с интенсивным диполь-дипольным взаимодействием, обнаруженные в численном эксперименте [1].

Научная новизна диссертации заключается в следующем. Построена аналитическая модель монодисперсной магнитной жидкости, учитывающая образование в ней цепочечных агрегатов произвольной длины. Модель позволяет вычислять статистическую сумму цепочки из произвольного количества частиц в однородном магнитном поле произвольной напряженности. Благодаря этому, возможно вычислить свободную энергию системы, ее статическую намагниченность, параметры микроструктур и другие свойства при произвольной напряженности внешнего поля.

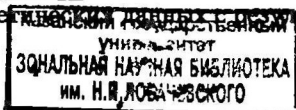
На базе развитой модели исследована микроструктура низкоконцентрированного ферроколлоида с крупными частицами. Получены аналитические зависимости средней длины цепочек от напряженности внешнего поля, концентрации дисперсной фазы, интенсивности диполь-дипольного взаимодействия. Обнаружено, что наиболее интенсивный рост длины цепочек наблюдается в магнитном поле слабой и средней напряженности.

Подтвержден эффект значительного увеличения отклика феррожидкости на внешнее магнитное поле благодаря интенсивному диполь-дипольному взаимодействию между частицами и, как следствие, образованию цепочек феррочастиц. Рост магнитных характеристик феррожидкости обеспечивается, в значительной степени, короткими, но ориентационно жесткими цепочечными агрегатами.

При исследовании кривых намагничивания агрегированного ферроколлоида обнаружено, что намагниченность зависит не только от восприимчивости Ланжевена (как это следует из наиболее распространенных на сегодняшний день моделей), но и отдельно от интенсивности магнито-дипольного взаимодействия.

При помощи модели количественно точно описаны численные эксперименты, показавшие неожиданно высокие магнитные характеристики агрегированных феррожидкостей. Кроме того, результаты модели согласуются с данными измерений магнитных свойств реальных феррожидкостей, в которых цепочечные агрегаты наблюдаются непосредственно методом низкотемпературной трансмиссионной электронной микроскопии

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов работы, подтверждается согласием теоретических данных с результатами числен-



ных и натурных экспериментов, использованием проверенных теоретических подходов и физической обусловленностью необходимых приближений.

Практическое значение. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы для синтеза феррожидкостей с заданными свойствами, прогнозирования возникновения различных эффектов в них, получения сведений о структуре ФЖ и параметрах частиц по кривым намагниченности.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на представительных научных форумах: 11-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (г. Кошице, Словакия, 2007), 14-ая и 15-ая Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2005, 2007), Коллоквиум общества «Евромех» по последним достижениям в исследованиях феррожидкостей (Дрезден, Германия, 2006), 12-ая Юбилейная международная Плесская конференция по магнитным жидкостям (Плес, 2006), международная конференция «Физика жидкого состояния: современные проблемы» (Киев, Украина, 2005), Московский международный симпозиум по магнетизму (Москва, 2005), 10-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (Гуаружа, Бразилия, 2004), другие российские и международные научные и научно-практические конференции.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ: 5 статей в реферируемых журналах, 3 статьи в сборниках и трудах конференций и 10 тезисов докладов. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 136 страниц машинописного текста, она содержит 29 рисунков, 1 таблицу и 108 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, указаны научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

Глава 1. Современное состояние представлений о микроструктуре феррожидкостей: эксперименты и модели

В первой главе диссертации приведены общие данные о феррожидкостях, описаны основные особенности их микроструктуры, сделан обзор основных разработанных на данный момент теоретических моделей ФЖ. Особое внимание уделено освещению моделей и теоретических результатов, связанных с наличием в феррожидкостях агрегатов в форме цепочек.

Феррожидкости представляют собой искусственные жидкие среды, состоящие из частиц ферро- или ферромагнитных материалов, взвешенных в жидкости-носителе (например: вода, углеводороды). Магнитные жидкости являются парамагнетиками, однако, за счет присутствия магнитных частиц способность ФЖ взаимодействовать с внешним магнитным полем превышает таковую у обычных жидкостей на несколько порядков.

Частицы феррожидкости имеют характерный размер ~ 10 нм и, поэтому подвержены интенсивному броуновскому движению, что обеспечивает седиментационную устойчивость системы. Ван-дер-ваальсово притяжение частиц и диполь-дипольное взаимодействие их магнитных моментов частично экранируются при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ), либо двойных электрических слоев (ДЭС) в ионных ФЖ.

В феррожидкостях могут образовываться капельные агрегаты (как результат фазового расслоения первого рода), рыхлые фрактальные кластеры, агрегаты в форме цепочек. Образование последних характерно для систем с крупными частицами и невысокой концентрацией дисперсной фазы. Формирование цепочечных агрегатов было подтверждено множеством экспериментальных (анализ реологических, диффузионных, оптических свойств ФЖ) и численных (Монте-Карло моделирование, метод молекулярной динамики) исследований структуры феррожидкостей.

В работе [1] было проведено моделирование слабоконцентрированных феррожидкостей методом молекулярной динамики, которое показало неожиданно сильный отклик системы с интенсивным диполь-дипольным взаимодействием на внешнее поле. В области слабых и средних полей кривая намагничивания лежала значительно выше предсказаний модифицированной теории среднего поля (МТСП) [2] – одной из наиболее широко используемых моделей намагничивания ФЖ. Анализ мгновенных снимков системы показал

формирование большого количества цепочек из магнитных частиц.

МТСП, как и большинство современных теоретических моделей, учитывают дальние корреляции в феррожидкости, хотя в случае интенсивного диполь-дипольного взаимодействия необходимо дополнительно принимать во внимание ближние корреляции. В разное время модели феррожидкостей с цепочечными агрегатами были опубликованы де Женом и Пинкусом, Морозовым и Шлиомисом, Цеберсом, Джорданом и другими авторами. Большинство моделей были разработаны для случаев внешнего поля нулевой и бесконечной напряженности. Для исследований свойств ФЖ с цепочками в произвольном поле наиболее применимой представляется модель предложенная Зубаревым [3]. В этой модели цепочки полагаются имеющими линейную стержнеобразную структуру. С ее помощью был теоретически описан магнетовязкий эффект в феррожидкостях, однако при оценке магнитных свойств модель твердых стержней сильно переоценивает отклик системы на внешнее поле.

Из проделанного анализа следует, что современное теоретическое описание магнитных свойств и микроструктуры феррожидкостей неполно. Существует пробел, относящийся к области анализа магнитных свойств систем, для которых характерно образование цепочечных агрегатов.

Глава 2. Модель гибких цепочек

Вторая глава посвящена описанию математической модели, учитывающей формирование в магнитной жидкости цепочек частиц произвольной длины и допускающей флуктуации центров частиц, их магнитных моментов внутри цепочек (модель гибких цепочек – МГЦ).

Модельная феррожидкость предполагается содержащей сферические частицы магнитного материала одинакового размера. Все частицы однородно намагничены и обладают одинаковым по величине магнитным моментом. Частицы предполагаются одиночными, либо объединенными в цепочки различной длины. Концентрация магнитной фазы предполагается низкой, что позволяет считать расстояние между цепочками достаточно большим, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь.

Предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для нахождения ее магнитных и структурных свойств достаточно получить выражение для какого-либо термодинамического потенциала, как функции от внешнего магнитного поля. Фиксируется объем системы V , общее количество частиц N и температура среды T . Учитывая это, подходящим термодинамическим потенциалом является функционал плотности свободной энергии F .

Использовалось следующее выражение для функционала плотности свободной энергии системы с условием сохранения массового баланса [3]:

$$F = F_m + kT \sum_{i=1}^N g_i(H) \left[\ln \frac{g_i(H) v}{e} - \ln Q_i(H) \right], \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N i g_i(H) = \frac{\phi}{v}, \quad (2)$$

где F_m – свободная энергия идеального парамагнитного газа феррочастиц, k – постоянная Больцмана, g_i – объемная концентрация цепочек длины i , H – напряженность внешнего магнитного поля, Q_i – статистическая сумма цепочки из i частиц, ϕ – концентрация дисперсной фазы, v – объем частицы.

Применяя метод неопределенных множителей Лагранжа, получим следующее выражение для g_i :

$$g_i(H) = \frac{Q_i(H)}{v} p(H)^i, \quad (3)$$

где p – параметр Лагранжа, который может быть найден численно из условия сохранения массового баланса в системе:

$$\sum_{i=1}^N i Q_i(H) p(H)^i = \phi. \quad (4)$$

Статистическая сумма цепочки частиц в магнитном поле произвольной напряженности имеет следующий вид:

$$Q_i(H) = \frac{1}{v^{i-1}} \int \prod_{j=2}^i d\mathbf{r}_j d\Omega_j \exp \left(-\frac{U_s + U_d + U_m}{kT} \right), \quad (5)$$

где $d\mathbf{r}_j$, $d\Omega_j$ – элементы фазового объема в пространстве положений и ориентаций j -й частицы, U_s – потенциал стерического взаимодействия между частицами в цепочке, U_d – потенциал диполь-дипольного взаимодействия, U_m – потенциал взаимодействия частиц с магнитным полем.

Основная математическая сложность учета влияния цепочек заключается в вычислении интеграла (5) с учетом гибкости цепочек произвольной длины и произвольной напряженности внешнего поля. В диссертации интегралы вида (5) вычисляются при помощи специального выбора системы координат: усреднение по степеням свободы j -й частицы проводится в системе, ось Z в которой параллельна вектору магнитного момента j – 1-й частицы, что упрощает выражение для диполь-дипольного потенциала.

Выражение (5) станет проще, если внешнее магнитное поле отсутствует, либо имеет бесконечную напряженность. В обоих случаях интеграл в (5) распадается на произведение независимых друг от друга интегралов (если ограничиваться взаимодействием между ближайшими соседями в цепочке):

$$Q_i(H=0) = q_0^{i-1}, \quad Q_i(H \rightarrow \infty) = q_\infty^{i-1}. \quad (6)$$

где q_0 и q_∞ характеризуют парную энергию взаимодействия соседних частиц в нулевом и бесконечном полях соответственно. Приближенные выражения для них имеют следующий вид [4]:

$$q_\infty \approx \frac{e^{2\lambda}}{3\lambda^2}, \quad q_0 \approx \frac{e^{2\lambda}}{3\lambda^3}, \quad (7)$$

где $\lambda = m^2/d^3 kT$ – параметр интенсивности диполь-дипольного взаимодействия, m – магнитный момент частицы, d – диаметр частицы.

В случае произвольной напряженности поля факторизации не происходит. В работе получена рекуррентная формула для статистической суммы гибкой цепочки произвольной длины, помещенной во внешнее магнитное поле произвольной напряженности:

$$Q_i(\alpha) = q_\infty^{i-1} \frac{\sinh(f_i \alpha)}{\sinh \alpha} \prod_{n=1}^{i-1} C_n(\alpha), \quad B_j = f_j \frac{L(a + f_j \alpha)}{a + f_j \alpha}, \quad (8)$$

$$C_j = \frac{\alpha}{\sinh \alpha} \frac{\sinh(a + f_j \alpha)}{a + f_j \alpha} \exp[-a(1 + \alpha B_j)], \quad f_{j+1} = 1 + \alpha B_j, \quad f_1 = 1$$

где $\alpha = mH/kT$ – параметр Ланжевена, $a \approx \lambda/2$ – параметр, характеризующий ориентационную жесткость дублета частиц. Коэффициент f_j в (8) учитывает межчастичные ориентационные корреляции, которые усиливают отклик цепочки на внешнее поле. На каждый магнитный момент в агрегате действует поле $f_j \alpha > \alpha$.

Сравнение результатов, полученных с помощью формулы (8) с численным расчетом интегралов (5) для цепочек длиной до пяти частиц показало высокую точность (8).

Помимо формулы (8), в работе была получена статистическая сумма цепочки в случае учета взаимодействий между «следующими» соседними частицами. Анализ показал, что в рамках построенного формализма такой учет является превышением точности.

Глава 3. Микроструктура и магнитные свойства феррожидкостей с цепочечными агрегатами

Третья глава диссертации посвящена исследованию микроструктуры и магнитных свойств феррожидкостей при помощи модели гибких цепочек (МГЦ), а также сравнению результатов МГЦ с данными компьютерного эксперимента.

Пренебрежение взаимодействием между цепочками приводит к существенному ограничению дальнего действия характера диполь-дипольного взаимодействия. Для восполнения этого недочета используется модифицированная теория среднего поля (МТСП). В рамках термодинамической теории возмущений [2] показано, что коллективное диполь-дипольное взаимодействие проявляет себя в качестве эффективного магнитного поля H_e , действующего на отдельный магнитный момент. В низшем порядке теории возмущений, для слабо и умеренно концентрированных ФЖ с относительно невысокой интенсивностью диполь-дипольного взаимодействия для эффективного поля получено универсальное выражение:

$$H_e = H + \frac{4\pi}{3} M_L(H), \quad M_L(H) = M_\infty L(H), \quad (9)$$

где H_e – эффективное поле, M_∞ – намагниченность насыщения феррожидкости, $L(H) = \coth(H) - 1/H$ – функция Ланжевена. Межчастичное магнитное взаимодействие приводит к появлению дополнительного слагаемого $4\pi M_L/3$ в эффективном поле, что сопровождается некоторым увеличением начальной восприимчивости и намагниченности ферроколлоида. Принципиальным представляется тот факт, что это дополнительное слагаемое имеет универсальную форму и не зависит от формы и интенсивности центрального межчастичного взаимодействия U_s . Это слагаемое описывает дальнедействующие корреляции и не зависит от ближних корреляций. Поскольку образование цепочечных агрегатов, по-видимому, является результатом действия именно ближних корреляций, предполагается, что дальнедействующие магнитные корреляции между всеми частицами в рассматриваемых ФЖ проявляют себя таким же образом как и в однородных системах. Поэтому при дальнейшем анализе используется эффективное поле H_e , вместо внешнего поля H .

Используя построенную модель гибких цепочек, была исследована структура агрегатов феррочастиц в магнитном поле. Повышение напряженности внешнего поля должно приводить к увеличению количества частиц, объединенных в длинные цепочки. Это подтверждается зависимостью объемной доли частиц, объединенных в цепочки, от напряженности внешнего поля, приведенной на рис. 1(а). С увеличением α все меньше частиц находятся в системе поодиночке, а количество длинных цепочек возрастает. Увеличение напряженности внешнего поля приводит к росту средней длины цепочек при любом

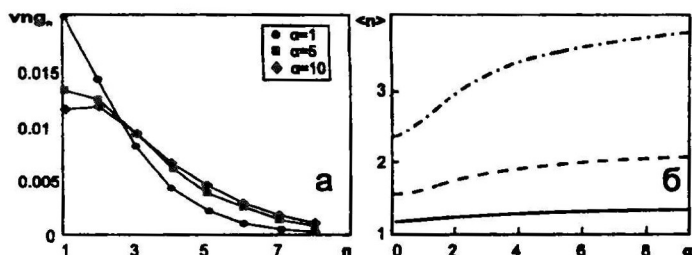


Рис. 1: а. Объемные концентрации vng_n цепочек из n частиц при $\lambda = 4$, $\phi = 0.05$ и различных α . б. Зависимости средней длины цепочек $\langle n \rangle$ от α при объемной концентрации магнитного материала 5% и различных λ . Сплошная кривая соответствует $\lambda = 3$, штрихованная – $\lambda = 4$, штрихпунктирная – $\lambda = 5$

значении λ из области, в которой образование цепочек возможно (рис. 1(б)). Наиболее интенсивно удлинение агрегатов идет в полях слабой и средней напряженности ($\alpha < 4$). При дальнейшем повышении напряженности поля длина цепочек растет медленнее, постепенно приближаясь к равновесному значению в условиях магнитного насыщения.

Модель гибких цепочек была использована для анализа намагниченности и начальной магнитной восприимчивости агрегированных феррожидкостей. Теоретические данные сравнивались с результатами численного эксперимента [1].

На базе МГЦ (гл. 2) получена следующая формула для вычисления начальной магнитной восприимчивости:

$$\chi = \chi_L \frac{1 + p_0 K}{1 - p_0 K} \left(1 + \frac{4\pi}{3} \chi_L \right), \quad (10)$$

где $\chi_L = 2\lambda\phi/\pi$ – восприимчивость Ланжевена идеального парамагнитного газа магнитных частиц, $K \approx L(a)$ – коэффициент корреляции магнитных моментов двух частиц в дублете, а для p_0 справедливо следующее:

$$p_0 = p(H = 0) = \frac{1 + 2q_0\phi - \sqrt{1 + 4q_0\phi}}{2q_0\phi}. \quad (11)$$

Концентрационные зависимости начальной восприимчивости системы продемонстрированы на рис. 2. При низкой концентрации феррочастиц мо-

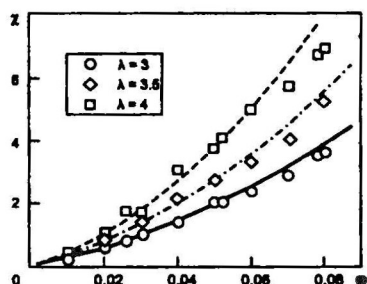


Рис. 2: Концентрационные зависимости начальной магнитной восприимчивости модельных феррожидкостей. Точки – эксперимент [1] при различных значениях λ . Кривые – МГЦ: сплошная – при $\lambda = 3$, штрихпунктирная – при $\lambda = 3.5$, штрихованная – при $\lambda = 4$.

дель гибких цепочек описывает компьютерные данные очень точно, но с ростом концентрации теория дает завышенные значения. Возможным объяснением этого является сокращение длины цепочек с ростом концентрации дисперсной фазы, вызванное межцепочечными взаимодействиями, неучтенными в модели. Данные численного моделирования лежат значительно выше предсказаний модели Ланжевена и МТСП [1]. Согласие построенной в работе модели с численными данными подтверждает необходимость учета гибких цепочек при анализе восприимчивости агрегированных ФЖ.

Намагниченность в модели вычисляется следующим образом:

$$M(H) = -\frac{\partial F}{\partial H} = M_{\infty}L(\alpha_e) + \frac{M_{\infty}}{\phi} \sum_{n=1}^N p(\alpha_e)^n \frac{\partial Q_n(\alpha_e)}{\partial H}, \quad (12)$$

$$\sum_{n=1}^N np(\alpha_e)^n Q_n(\alpha_e) = \phi, \quad \alpha_e = \alpha + 4\pi\chi_L L(\alpha)$$

Для неагрегированных слабо и умеренно концентрированных монодисперсных ФЖ подход модифицированного среднего поля предсказывает, что намагниченность определяется исключительно намагниченностью Ланжевена и зависит только от начальной восприимчивости Ланжевена $\chi_L = 2\lambda\phi/\pi$. Такое поведение намагниченности подтверждено для феррожидкостей, в которых параметр λ не превышает 2. Для $\lambda \sim 3$ (и выше) магнитные характеристики зависят не только от комбинации $\lambda\phi$, но и от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия в отдельности. Последняя зависимость продемонстрирована на рис. 3(а). Чем выше интенсивность диполь-дипольного взаимодействия, тем быстрее достигается насыщение. Качественно это можно объяснить интенсивным образованием цепочек с увеличением λ , которые скоррелировано реагируют на поле. Модель гибких цепочек согласуется с компьютерными данными для $\lambda = 3$ и 4, однако теория недооценивает значение намагниченности для случая $\lambda = 5$. При фиксированной концентрации феррочастиц влияние диполь-дипольного взаимодействия на кривую намагниченности агрегированных ферроколлоидов показано на рис. 3(б). Рост диполь-дипольного взаимодействия вызывает усиление отклика на поле. Модель гибких цепочек совпадает с данными компьютерного моделирования для $\lambda = 3$ и 3.5, но недооценивает намагниченность в случае $\lambda = 4$. Все кривые весьма точно описывают эксперимент в области сильных полей, начиная с $\alpha = 3$. Расхождения приходится на область промежуточных полей $\alpha \approx 1$, где наблюдается наибольшее отклонение намагниченности M от намагниченности Ланжевена M_L .

Несоответствие объясняется недооценкой количества цепочек при высоких λ . При выводе (5) используется ограничение связанное с тем, что в цепочки

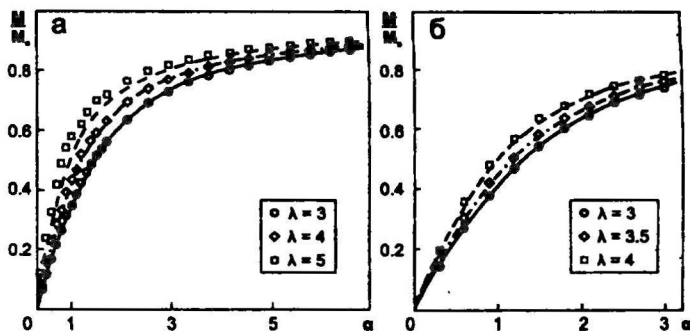


Рис. 3: Намагниченность агрегированных фэрроколлоидов при различных λ . а. С одинаковым значением восприимчивости Ланжевена $4\pi\chi_L = 1.256$. б. С фиксированной концентрацией магнитного носителя $\phi = 0.03$. Точками показаны результаты численного моделирования [1]. Кривые – модель гибких цепочек.

не включаются конфигурации частиц, магнитные моменты которых сильно отклоняются друг от друга. Это справедливо при малых $\lambda \sim 3$. Однако при $\lambda \sim 5$ и угле ω между магнитными моментами соседних частиц в $30 - 40^\circ$, возможны расположения частиц, энергия диполь-дипольного взаимодействия которых по абсолютному значению намного превышает тепловую энергию. Такие конфигурации могут рассматриваться как цепочки. Их учет приведет к увеличению общего числа цепочек и их средней длины. В конечном итоге, это может привести к небольшому росту намагниченности фэрроколлоида в промежуточных полях ($\alpha \sim 1$).

Глава 4. Магнитные свойства лабораторной фэррожидкости и модель гибких цепочек

В четвертой главе проводится сравнение предсказаний модели гибких цепочек с результатами измерений магнитных свойств реальной фэррожидкости, параметры которой соответствуют предположениям заложенным в модель.

Для эксперимента использовались фэррожидкости с узким распределением частиц по размерам, технология получения которых описана в [5]. Были

Таблица 1: Характеристики исследуемых фэррожидкостей.

Код	d_{TEM} (нм)	m (10^{-20}Am^2)	d_M (нм)	λ
A	21.0 ± 2.4	162	18.6	4.4
B	16.1 ± 2.6	64.7	13.7	1.7
C	9.6 ± 1.2	18.6	9.0	0.5

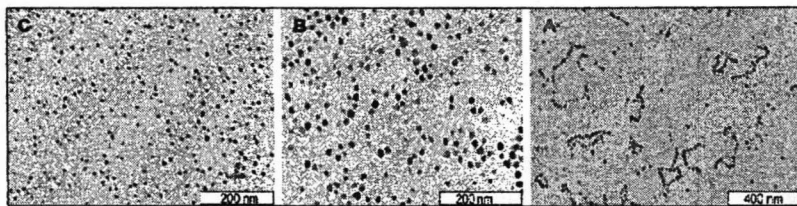


Рис. 4: Фотографии плоских слоев исследованных жидкостей (cryo-TEM) [5]

исследованы кривые намагничивания трех феррожидкостей (по 12 образцов различной концентрации для каждой). Параметры приведены в Таблице 1. Исследовались концентрации до 6% для феррожидкостей В, С и до 12% для феррожидкости А.

Жидкости В и С анализировались для проверки корректности магнитных измерений и процедуры сравнения их результатов с данными моделей Ланжевена, модифицированной теории среднего поля и модели гибких цепочек. Исходя из снимков (рис. 4) плоских слоев феррожидкостей, сделанных методом низкотемпературной электронной микроскопии, для феррожидкости С характерна однородная структура, феррожидкость В содержит небольшое количество агрегатов, а в феррожидкости А почти все частицы объединены в цепочки.

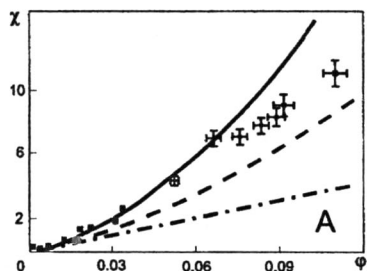


Рис. 5: Концентрационная зависимость начальной магнитной восприимчивости феррожидкости А. Кривые – аналитические модели (сплошная – МГЦ, пунктирная – МТСП, штрихпунктирная – модель Ланжевена). Точки – эксперимент.

Исходя из снимков (рис. 4) плоских слоев феррожидкостей, сделанных методом низкотемпературной электронной микроскопии, для феррожидкости С характерна однородная структура, феррожидкость В содержит небольшое количество агрегатов, а в феррожидкости А почти все частицы объединены в цепочки.

Процедура анализа кривых намагниченности подробно описана в 4-й главе диссертации. Магнитные свойства феррожидкости С прекрасно описывались моделью Ланжевена. Диаметр частиц, полученный из магнитных измерений близок к полученному из данных микроскопии. Намагниченность и восприимчивость феррожидкости В с $\lambda = 1.7$ модель Ланжевена недооценивала, в то время, как МТСП давала точные результаты. В этом случае данные МТСП и МГЦ практически полностью совпадали. Использование МГЦ оправдано для феррожидкостей с $\lambda > 2$.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость начальной магнитной восприимчивости феррожидкости А в сравнении с данными теоретических моделей.

Модель Ланжевена и МТСП явно недооценивают восприимчивость феррожидкости А. Кривая, соответствующая модели гибких цепочек лежит близ-

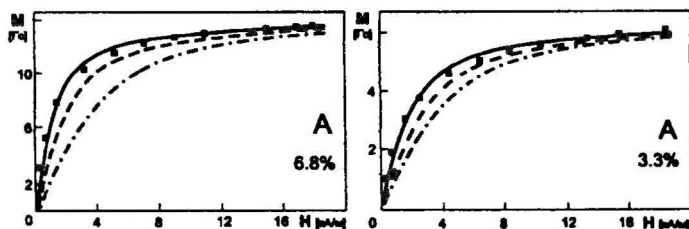


Рис. 6: Намагниченность феррожидкости A в зависимости от внешнего поля при различной концентрации. Кривые – аналитические модели (сплошная – МГЦ, пунктирная – МТСР, штрихпунктирная – модель Ланжевена). Точки – эксперимент.

ко к экспериментальным значениям вплоть до $\phi \approx 7\%$. Концентрационная зависимость восприимчивости агрегированной системы очень рано перестает демонстрировать линейный характер роста: рост становится более быстрым, и с определенного момента снова оказывается линейным по концентрации с углом наклона значительно большим, чем Ланжевенский. При концентрации дисперсной фазы выше 7% модель гибких цепочек значительно завышает восприимчивость системы. В главе 3 наблюдалась похожая ситуация при сравнении данных МГЦ с результатами численного моделирования. Приближение идеального газа цепочек, видимо, несправедливо при большей концентрации.

На рис. 6, показаны зависимости намагниченности феррожидкости A от напряженности внешнего поля при различных концентрациях дисперсной фазы. Результаты модели гибких цепочек лежат в удовлетворительном согласии с данными эксперимента при концентрациях дисперсной фазы менее 7%. Видно, что наибольшее отклонение намагниченности от значений предсказываемых МТСР и моделью Ланжевена наблюдается в слабом и промежуточном магнитных полях. При концентрациях выше 7% МГЦ переоценивает намагниченность системы. Причина для такого поведения модели, на наш взгляд, все та же: отсутствие учета взаимодействия между цепочками.

Магнитные свойства феррожидкости, образование цепей феррочастиц в которой подтверждено данными электронной микроскопии, описаны моделью, учитывающей гибкие цепочки как основной вид ближних корреляций в системе.

Основные результаты и выводы

Построена статистическая модель монодисперсной низкоконтрированной феррожидкости. ФЖ представлена в виде идеального газа гибких цепочек

феррочастиц произвольной длины. Модель позволяет исследовать различные свойства феррожидкости в магнитном поле. В рамках модели вычислена статистическая сумма гибкой цепочки феррочастиц, помещенной в однородное внешнее магнитное поле произвольной напряженности. Сравнение с данными численного эксперимента показало высокую точность полученного выражения.

Исследована микроструктура низкоконцентрированного ферроколлоида с крупными частицами. Получены зависимости средней длины цепочек от напряженности внешнего поля, концентрации дисперсной фазы, интенсивности диполь-дипольного взаимодействия. Обнаружено, что наиболее интенсивный рост длины цепочек происходит в магнитном поле слабой и средней напряженности. Подтверждено, что учет отклонения структуры цепочечного агрегата от формы жесткого стержня является совершенно необходимым при анализе свойств и поведения феррожидкостей, содержащих такие агрегаты.

Проведен анализ магнитных свойств модельных ферроколлоидов при помощи модели гибких цепочек. Статическая намагниченность и начальная магнитная восприимчивость оказались значительно большими, по сравнению с предсказаниями моделей Ланжевена и модифицированной теории среднего поля. В наибольшей степени влияние цепочечных агрегатов проявляется в слабых полях, значительно увеличивая восприимчивость и намагниченность феррожидкости, за счет более коррелированного отклика агрегата на внешнее поле по сравнению с откликом отдельной частицы. В сильных полях влияние агрегирования ослабевает в связи с тем, что каждая частица по отдельности интенсивно взаимодействует с внешним магнитным полем.

Обнаружено, что в отличие от предсказаний модифицированной теории среднего поля, намагниченность агрегированного ферроколлоида зависит не только от восприимчивости Ланжевена, но и от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия и концентрации дисперсной фазы по отдельности.

Сравнение результатов модели гибких цепочек с данными численного моделирования и натурных магнитных измерений продемонстрировало качественное и количественное согласие между теорией и экспериментами, что подтверждает адекватность модели с одной стороны и значительный вклад агрегатов в форме цепочек в статические магнитные свойства исследованных феррожидкостей с другой.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Mendeleev V.S., Ivanov A.O. *Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field* // Phys. Rev. E. 2004. - Vol. 70, P. 051502-

2. Mendelev V.S., Ivanov A.O. *Magnetic properties of ferrofluids: an influence of chain aggregates* // J. Magn. Magn. Mater. - 2005, Vol. 289, P. 211-214.
3. Mendelev V.S., Pyanzina E.S., S. Kantorovich, Ivanov A.O. *Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field* // J. Magn. Magn. Mater. - 2006, Vol. 300, P. 206-209
4. Иванов А.О, Менделев В.С. *Влияние цепочечных агрегатов на магнитные свойства ферроколлоидов* // Коллоидный журнал. - 2007. - Т. 69. N2. с. 1-9
5. M. Klokkenburg, B. Erne, Mendelev V., Ivanov A *Magnetization Behavior of Ferrofluids with Cryogenically Imaged Dipolar Chains* // J. Phys. Cond. Matt. - 2008. Vol. 20. P. 204113

Другие публикации:

1. Mendelev V.S., Ivanov A.O. *Magnetic properties of ferrofluids: an influence of chain aggregates* // Abstr. 10th International Conference on Magnetic Fluids, Brasil. - 2004. - P. 124-125.
2. Иванов А.О, Менделев В.С. *Цепочечные агрегаты в феррожидкостях: влияние магнитного поля* // В сб. Научных трудов 11-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес. - 2004. - С.62-67.
3. Mendelev V.S., Ivanov A.O. *Magnetic properties of aggregated ferrofluids* // Abstr. 2nd Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism Красноярск - 2004. - P.330.
4. Иванов А.О, Менделев В.С. *Магнитные свойства монодисперсных феррожидкостей с цепочечными агрегатами* // В сб. научных трудов "14-я Зимняя школа по механике сплошных сред Пермь. - 2004. - С.133.
5. Mendelev V.S., Pyanzina E.S., S. Kantorovich, Ivanov A.O. *Magnetic properties of ferrofluids with chain aggregates* // Abstr. Joint 15 Riga and 6 Pamir International Conference "Fundamental applied MHD Riga. - 2005. - P.383-384.
6. Mendelev V.S., Ivanov A.O. *Magnetic properties of ferrofluids: an influence of chain aggregates* // Book of abstract Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow. - 2005. - P. 50-51.

7. Менделев В.С. *Цепочечные агрегаты в магнитных жидкостях, помещенных во внешнее магнитное поле произвольной напряженности* // Сб. тезисов 11-й Всероссийской Научной Конференции студентов-физиков и молодых ученых. Екатеринбург. 2005 г., с. 164-165.
8. Mendelev V.S., Pyanzina E.S., S. Kantorovich, Ivanov A.O. *Magnetic properties of ferrofluids with chain aggregates* // Abstr. "Physics of Liquid Matters: Modern Problems Киев, Украина, 2005 г. N 713-0, с. 219
9. Иванов А.О, Менделев В.С. *Магнитные свойства монодисперсных феррожидкостей: влияние цепочечных агрегатов* // Сб. тезисов 14-й Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках Пермь, Россия, 2005 г. с. 46-47.
10. Mendelev V.S., Ivanov A.O. *An Influence of Chain Aggregates on Magnetic Properties of Monodisperse Ferrofluids* //Book of abstract "Euromech Colloquium 470. Recent Development in Ferrofluid Research ". Dresden, Germany, 2006, p. 73-74
11. Менделев В.С. *Цепочечные агрегаты в феррожидкостях: влияние магнитного поля* // В сб. научных трудов 12-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес. - 2006г. с. 153-157
12. Иванов А.О, Менделев В.С. *Экспериментальное подтверждение эффекта влияния цепочечных агрегатов на магнитные свойства феррожидкостей* Сб. докладов 15-й Зимней школы по механике сплошных сред, ч. 2. Пермь. -2007, с. 92-95
13. M. Klokkenburg, B. Erne, V. Mendelev, A. Ivanov *Experimental evidence of dipolar chain influence on ferrofluid magnetic properties* // Abstr. "11th International Conference on Magnetic Fluids". Kosice, Slovakia. 2007. - P. 124-125.

Список литературы

- [1] Wang Z., Holm C. and Müller H. W. *Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids* // Phys. Rev. E. - 2002. - Vol. 66. - P. 021405-021411.
- [2] Ivanov A., Kuznetsova O. *Magnetic properties of dense ferrofluids. An influence of interparticle correlation* // Phys. Rev. E. - 2001. - Vol. 64 - P. 041405-1-12.

- [3] Zubarev A. Yu., Iskakova L. Yu. *Theory of physical properties of magnetic liquids with chain aggregates* // J. Exp. Theor. Phys. - 1995. - Vol. 80. - P. 857-866.
- [4] de Gennes P. G., Pincus P. A. *Pair correlation in a ferromagnetic colloid* // Phys. Kond. Mat. - 1970. - Vol. 11, N 3. - P. 189-198.
- [5] Klokkenburg M., Vonk C., Claesson E., Meeldijk J., Erne B., Philipse A. *Direct imaging of Zero-Field Dipolar Structures in Colloidal Dispersions of Synthetic Magnetite* // J. AM. CHEM. SOC. - 2004. - Vol. 126, - P. 16706-16707.

Подписано в печать 23.04.09. Формат 60x84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,25
Заказ N51 . Тираж 100.

Отпечатано в ИПЦ "Издательство УрГУ".
г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

